

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 832**

51 Int. Cl.:
C11D 3/08 (2006.01)
C11D 3/10 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/06 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
C11D 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07820287 .6**
96 Fecha de presentación: **18.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2106437**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.10.2009**

54 Título: **Granulado a base de catalizadores del blanqueo**

30 Prioridad:
27.11.2006 DE 102006056248
22.08.2007 DE 102007039651

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.06.2012

73 Titular/es:
Henkel AG & Co. KGaA
Henkelstrasse 57
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:
HOLDERBAUM, Thomas;
RICHTER, Bernd y
ZIPFEL, Johannes

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 383 832 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Granulado a base de catalizadores del blanqueo

La presente invención tiene como objetivo la fabricación de granulados de activadores del blanqueo.

En una vajilla que se lava a máquina se exige hoy en día mucho más que en el caso de una vajilla lavada a mano. Así que cuando a primera vista se ven restos de comida en una vajilla totalmente lavada y no ocurre nada, en el lavado a máquina aparecen decoloraciones, que por ejemplo se deben a la deposición de colorantes vegetales sobre la superficie de la vajilla y entonces resulta que el resultado no es perfecto..

Para conseguir una vajilla sin manchas se emplean blanqueantes en los detergentes de los lavavajillas. Para activar estos blanqueantes y para conseguir un mayor efecto blanqueante en la limpieza a temperaturas de 60°C e inferiores, los detergentes para lavavajillas contienen en general además activadores del blanqueo o bien catalizadores del blanqueo, de manera que en particular se ha demostrado que los catalizadores de blanqueo son muy eficaces.

Los catalizadores del blanqueo se emplean preferiblemente en forma de granulado previamente preparado en los detergentes de lavavajillas. Así las patentes europeas EP 458 397 B1 (Unilever), EP 458 398 B1 (Unilever) y EP 530 870 B1 (Unilever) describen catalizadores de blanqueo a base de distintos complejos de metales de transición que contienen manganeso.

Los métodos para fabricar granulados de catalizadores de blanqueo se publican en las solicitudes de patentes públicas EP 544 440 A2(Unilever) y WO 95/06710 A1 (Unilever). Lo característico del método allí descrito es el empleo de grandes cantidades de aglutinante, que se emplean si fuera preciso como masa fundidas, por lo que este tipo de método incluye unas etapas de secado y/o enfriamiento, que implica el empleo de aparatos adicionales como instalaciones en lecho fluidizado.

Tanto los granulados propiamente como también los métodos empleados para su fabricación pueden ser especificados o definidos por el experto como no satisfactorios para todos los casos. Por un lado los granulados de activadores de blanqueo se caracterizan frecuentemente por una actividad inesperadamente baja y por otro lado la fabricación de estos granulados va acompañada de una contaminación de los aparatos empleados debido al polvo metálico, lo que hace necesario una costosa limpieza de estos aparatos y una evacuación del polvo residual en los filtros.

La presente invención tenía por tanto el cometido de preparar unos granulados de activador de blanqueo, los cuales se caracterizaran por una eficacia elevada, una fabricación simple y un mejor manejo. En lo referente a la fabricación de estos granulados se debería resolver el problema de la evacuación del producto activo de los aparatos empleados para la fabricación y de la contaminación de estos aparatos en el transcurso del proceso de fabricación.

En lo referente a la capacidad de rendimiento o eficacia y estabilidad al almacenamiento se ha demostrado que se prefieren los granulados de catalizador de blanqueo que respecto al peso total del granulado contienen

a) un 0,1% hasta un 30% en peso de un catalizador de blanqueo

b) entre un 40% y un 95% en peso de un material soporte

c) un 0,1 hasta un 6% en peso de un aglutinante del grupo de los polímeros orgánicos

de manera que los granulados del catalizador de blanqueo se obtienen mediante un método en el cual se ponen en contacto en un mezclador un catalizador de blanqueo, un material soporte y un aglutinante del grupo de los polímeros orgánicos y se granulan, lo que se caracteriza por que

a) el material soporte se coloca en un mezclador, donde el material soporte tiene más de un 70% en peso de carbonatos y silicatos y el porcentaje en peso del carbonato respecto al silicato se sitúa entre 10:1 y 1:10 y

b) se añade una solución o una suspensión que comprende catalizador de blanqueo y aglutinante.

El objetivo de la presente invención consiste por tanto en un método para fabricar estos granulados del catalizador de blanqueo.

Como catalizadores de blanqueo se conocen en el ámbito de la presente invención los complejos de metales de transición o metalizados de transición como los complejos de sales de Mn-, Fe-, Co-, Ru o Mo o bien complejos de carbonilo. También se emplean como catalizadores de blanqueo los complejos de Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- y Cobre con ligandos que contienen N así como complejos amínicos de Co-, Fe-, Cu- y Rutenio.

Con una preferencia especial se emplean los complejos de manganeso en la fase de oxidación II, III, IV ó V, que contienen preferiblemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones de grupos donantes N, NR, PR, O y/o S. Preferiblemente se emplean aquellos ligandos que presentan funciones de grupos donantes de nitrógeno. Por lo que es preferible emplear el(los) catalizador(es) de blanqueo en los medios conforme a la invención, que contienen 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me-TACN), 1,4,7-triazacilononano (Me-TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-

5 triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN). Los complejos de manganeso adecuados son, por ejemplo, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{VI}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

10 Los granulados del catalizador de blanqueo preferidos se caracterizan por que el catalizador de blanqueo a) se elige del grupo de sales de metales de transición y complejos de metales de transición reforzados con un blanqueo, preferiblemente de complejos de Mn, Fe, Co, Ru ó Mo, en particular del grupo de sales y/o complejos de manganeso y/o cobalto, en particular complejos de amina de cobalto, acetato de cobalto, carbonilo de cobalto, cloruro de cobalto o de manganeso, de sulfato de manganeso y de complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) o bien 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me₄-TACN).

15 El porcentaje en peso del catalizador de blanqueo a) en el peso total del granulado es de un 0,1 hasta un 20% en peso, preferiblemente de un 0,2 hasta un 10% en peso y en particular de un 0,5 hasta un 7% en peso para los granulados del activador de blanqueo preferidos conforme a la invención.

20 Además del catalizador de blanqueo a) los granulados conforme a la invención contienen un material soporte b) que tiene más de un 70% en peso de carbonatos y silicatos. Como material soporte adicional son adecuadas todas las sustancias compatibles con el resto de sustancias contenidas y sustituibles en los procesos de lavado o limpieza, en particular, los sulfatos, cloruros y fosfatos.

25 Como material soporte son adecuados, por ejemplo, los carbonatos de metales alcalinos, los bicarbonatos de metales alcalinos, los sesquicarbonatos de metales alcalinos, los conocidos silicatos alcalinos, silicatos de metales alcalinos y mezclas de las sustancias anteriormente mencionadas, de manera que en lo que se refiere a la invención se emplean preferiblemente los carbonatos alcalinos, en particular el carbonato sódico, bicarbonato sódico o sesquicarbonato sódico.

30 Se ha demostrado que se prefieren los granulados que contienen carbonato y silicato en lo que se refiere a la estabilidad al almacenamiento y capacidad de almacenamiento.

35 Los granulados resultantes que contienen carbonato y silicato se caracterizan en comparación con los granulados, que solamente contienen uno de ambos materiales soporte, por una capacidad elevada de fluencia y mejores propiedades de fabricación de comprimidos.

40 Las características preferidas de los granulados de catalizador de blanqueo que se fabrican conforme a la invención se asocian a un contenido creciente en carbonatos y silicatos. Los métodos conforme a la invención se caracterizan por que, el material soporte contiene más de un 70% en peso de carbonato(s) y silicato(s). Se prefieren además aquellos métodos en los cuales el material soporte contienen exclusivamente carbonato(s) y silicato(s).

El porcentaje en peso de carbonato respecto a silicato se sitúa en el intervalo de 10:1 hasta 1:10, preferiblemente de 5:1 hasta 1:5, en particular de 3:1 a 1:3, y muy especialmente de 1,5:1 hasta 1:1,5.

45 Los métodos preferidos para la fabricación de granulados de catalizador de blanqueo se caracterizan por que el material soporte contiene entre un 10 y un 90% en peso, preferiblemente entre un 20 y un 80% y en particular entre un 40 y un 70% en peso de carbonatos. Como carbonato especialmente preferido se emplea el carbonato sódico. El método se caracteriza por que el material soporte contiene carbonato sódico que es el preferido.

50 Se prefieren además aquellos métodos para fabricar granulado de catalizador de blanqueo, en los cuales el material soporte contiene entre un 10 y un 90% en peso, preferiblemente entre un 20 y un 80% y en particular entre un 30 y un 60% en peso de silicatos.

55 Los métodos preferidos se caracterizan por que el granulado contiene entre un 5 y un 50% en peso, preferiblemente entre un 10 y un 40% en peso y en particular entre un 15 y un 30% en peso de silicato.

Resumiendo se prefieren por tanto aquellos métodos para la fabricación de granulados del catalizador de blanqueo, en los cuales, respecto al peso total del granulado,

- 60
- a) 0,1 hasta 30% en peso de un catalizador de blanqueo
 - b) Entre un 40 y un 95% en peso de un material soporte, que contiene de un 40 a un 70% en peso de carbonato sódico y de un 40 a un 70% en peso de silicato,
 - c) 0,1 hasta 5% en peso de un aglutinante del grupo de polímeros orgánicos, se ponen en contacto en un mezclador y se granulan.

65 En combinación con los materiales soporte que contengan carbonato y silicato se emplean preferiblemente agluti-

nantes del grupo de los polímeros aniónicos, donde se prefieren los homo- o copolímeros de policarboxilatos, en especial los homo- o copolímeros de poliacrilato o bien los homo- o copolímeros de polimetacrilato. Asimismo también son adecuadas las dispersiones o soluciones de sacáridos o polisacáridos.

5 Otro objetivo preferido de esta invención son aquellos métodos en los cuales

- 10 a) 0,1 hasta 30% en peso de un catalizador de blanqueo
 b) Entre un 40 y un 95% en peso de un material soporte, que contiene de un 40 a un 70% en peso de carbonato sódico y de un 40 a un 70% en peso de silicato,
 c) 0,1 hasta 5% en peso de un aglutinante del grupo de los homo- o copolímeros de poliacrilatos bien homo- o copolímeros de polimetacrilatos
 se ponen en contacto en un mezclador y se granulan.

15 El porcentaje en peso del material soporte b) en un peso total de granulado del catalizador de blanqueo puede variar entre los límites indicados al principio, de manera que respecto a la capacidad transformadora y a la verdadera potencia de blanqueo se ha demostrado que tras el tratamiento con otras sustancias activas en el lavado puede llegar a ser superior al 40% en peso y en particular superior al 60% en peso.

20 Como consecuencia de ello se prefieren en el ámbito de la presente invención aquellos procedimientos en los cuales el porcentaje en peso del material soporte b) se sitúa entre el 60 y el 90% en peso para un peso total de granulado.

25 Como tercera sustancia los granulados del activador de blanqueo contienen un aglutinante c) del grupo de los polímeros orgánicos. Los polímeros pueden ser de una naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o anfótera. Los polímeros naturales y los polímeros modificados de origen natural se pueden emplear asimismo como polímeros sintéticos.

30 Al grupo de polímeros no iónicos que se emplean preferiblemente como aglutinantes pertenecen los alcoholes de polivinilo, los alcoholes de polivinilo acetilados, la polivinilpirrolidona y los polialquilenglicoles, en particular el óxido de polietileno. Los alcoholes de polivinilo preferidos y los alcoholes de polivinilo acetilados presentan un peso molecular entre 10.000 y 100.000 g mol^{-1} , preferiblemente entre 11.000 y 90.000 g mol^{-1} , en particular de 12.000 a 60.000 g mol^{-1} , y especialmente de 13.000 a 70.000 g mol^{-1} . Los óxidos de polietileno preferidos tienen masas molares entre 200 y 5.000.000 g mol^{-1} , lo que equivale a grados de polimerización n de aproximadamente 5 hasta >100.000.

35 Los polímeros aniónicos empleados con mayor preferencia como aglutinantes son los policarboxilatos homo- o copolimerizados. Se emplean preferiblemente, por ejemplo, el ácido poliacrílico o el ácido polimetacrílico, especialmente aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol .

40 Los polímeros adecuados son especialmente los poliacrilatos, que tienen preferiblemente una masa molecular de 2000 hasta 20000 g/mol . Debido a su elevada solubilidad se prefieren de este grupo los poliacrilatos de cadena corta que tienen masas molares de 2000 a 10000 g/mol , y en particular de 3000 hasta 5000 g/mol .

45 Además son adecuados los policarboxilatos copolimerizados, en particular los de ácido acrílico con ácido metacrílico y los de ácido acrílico o metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente adecuados los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico, que contienen de un 50 a un 90% en peso de ácido acrílico y de un 50 hasta un 10% en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, respecto a los ácidos libres, es en general de 2000 hasta 70000 g/mol , preferiblemente de 20000 hasta 50000 g/mol y muy en particular de 30000 hasta 40000 g/mol .

Los métodos conforme a la invención preferidos se caracterizan por que el aglutinante c) se elige del grupo de homo- y copolímeros solubles en agua, preferiblemente los homo- y copolímeros de ácido acrílico o metacrílico.

50 Para mejorar la solubilidad en agua los polímeros pueden contener como monómeros también los ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo el ácido alquioxibenzolsulfónico y el ácido metalilsulfónico. En particular se prefieren los polímeros disgregables biológicamente compuestos por más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo, los que contienen como monómeros sales de ácido acrílico y de ácido maleico así como el alcohol de vinilo o derivados del alcohol de vinilo o bien sales monoméricas de ácido acrílico y de ácido 2-alquilalilisulfónico así como derivados de azúcar.

55 Otros copolímeros preferidos son aquellos que como monómeros presentan la acroleína y las sales de ácido acrílico/ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo.

60 Otros polímeros aniónicos empleados preferiblemente como aglutinantes son los polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico, en particular los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico y si se diera el caso otros monómeros ionógenos o no ionógenos.

Se prefieren en particular los copolímeros de

- 65 i) Ácidos grasos insaturados de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ en la que R^1 hasta R^3 equivalen independien-

temente una de otra a -H, -CH₃, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificado con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alqueno insaturado de cadena lineal o ramificado insaturado una o varias veces con 2 hasta 12 átomos de carbono, con radicales alquilo o alqueno sustituidos por grupos -OH ó -COOH tal como se ha definido antes, o bien equivale a -COOH, -COOR⁴, donde R⁴ es un radical hidrocarbonado de cadena lineal o ramificado con

5 ii) Monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico de fórmula R⁵(R⁶)C=C(R⁷)-X-SO₃H donde R⁵ hasta R⁷ independientemente uno de otro equivalen a los grupos -H, -CH₃, a un radical alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 hasta 12 átomos de carbono, a un radical alqueno saturado de cadena lineal o ramificado con 2 hasta 12 átomos de carbono, a radicales alquilo o alqueno con grupos -NH₂, -OH o -COOH tal como se ha defini-
10 do antes o bien equivale a -COOH, -COOR⁴, donde R⁴ es un radical hidrocarbonado de cadena lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 hasta 12 átomos de carbono, y X es un grupo espaciador que existe de forma opcional, que se elige de -(CH₂)_n con n=0 hasta 4, COO-(CH₂)_k- con k=1 hasta 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-(CH₂CH₃)-
iii) Si fuera preciso otros monómeros ionógenos o no ionógenos.

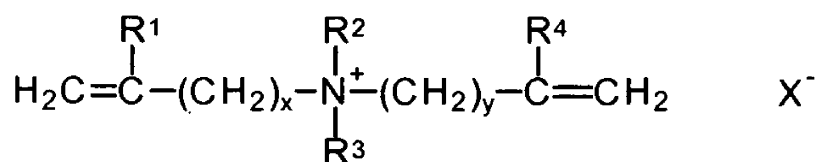
15 La distribución monomérica de los copolímeros anteriormente descritos que contienen grupos de ácido sulfónico empleados preferiblemente conforme a la invención es en el caso de copolímeros, que únicamente contienen los monómeros de los grupos i) y ii) preferiblemente del 5 hasta el 95% en peso i) ó ii), en especial del 50 hasta el 90% en peso de monómeros del grupo i) y del 10 hasta el 50% en peso de monómeros del grupo ii), respecto al polímero. Para terpolímeros es preferiblemente del 20 hasta el 85% en peso de monómeros del grupo i), del 10 hasta el 60%
20 en peso de monómeros del grupo ii) así como del 5 hasta el 30% en peso de monómeros del grupo iii).

La masa molar de los sulfo-copolímeros empleados preferiblemente conforme a la invención puede variar de manera que las masas molares de los copolímeros preferidas oscilen entre 2000 y 200.000 g mol⁻¹, preferiblemente entre 4000 y 25.000 g mol⁻¹ y en particular entre 5000 y 15.000 g mol⁻¹. Los polímeros catiónicos en el sentido de la presente invención son polímeros, que llevan una carga positiva en la molécula polimérica. Por ejemplo, ésta se puede poner de manifiesto en los grupos (alquil)-amonio, presentes en la cadena polimérica o bien en otros grupos con carga positiva. Los polímeros catiónicos especialmente preferidos proceden de los grupos de derivados de celulosa cuaternarios, de los polisiloxanos con grupos cuaternarios, de los derivados de guar cuaternarios, de las sales poliméricas de dimetilalilamonio y de sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico, de los copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolínio, de los alcoholes de polivinilo cuaternarios o bien de los polímeros conocidos por las denominaciones INCI de Polyquaternium-2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

Los polímeros anfóteros en el sentido de la presente invención presentan además de un grupo de carga positiva en la cadena polimérica también grupos o unidades monoméricas cargadas negativamente. Puede tratarse por ejemplo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

Los polímeros catiónicos o anfóteros preferidos presentan una unidad monomérica de fórmula R¹, R²C=CR³R⁴, en la cual cada radical R¹, R², R³, R⁴ se elige independientemente uno del otro entre hidrógeno, grupo hidroxil derivatizado, grupos alquilo ramificados o lineales C₁₋₃₀, grupos arilo, grupos alquilo ramificados o lineales C₁₋₃₀ sustituidos por grupos arilo, grupos alquilo polioxialquilados, grupos orgánicos con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo N cuaternario o al menos un grupo amino con una carga positiva en la zona del margen de pH de 2 a 11, o bien sales de los mismos, con la condición de que al menos un radical R¹, R², R³, R⁴ sea un grupo orgánico heterogéneo con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo N cuaternario o al menos un grupo amino con una carga positiva.

En el ámbito de la presente invención los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen como unidad monomérica un compuesto de fórmula general

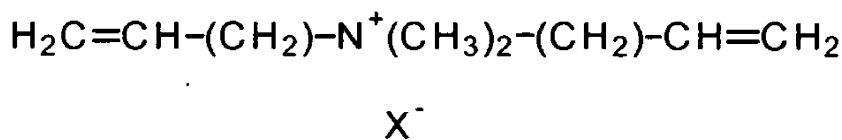


55 donde R¹ y R⁴ independientemente uno de otro equivalen a H o a un radical hidrocarbonado lineal o ramificado con 1 hasta 6 átomos de carbono; R² y R³ independientemente uno de otro equivalen a un grupo alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo, en los cuales el radical alquilo es lineal o ramificado y presenta entre 1 y 6 átomos de carbono, de manera que se trata preferiblemente de un grupo metilo; x e y independientemente uno de otro corresponden a cifras enteras entre 1 y 3. X representa un contraión, preferiblemente del grupo del cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, bisulfato, metosulfato, laurilsulfato, dodecilsulfato, p-toluolsulfonato (Tosilato), cumolsulfona-

to, xilolsulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o sus mezclas.

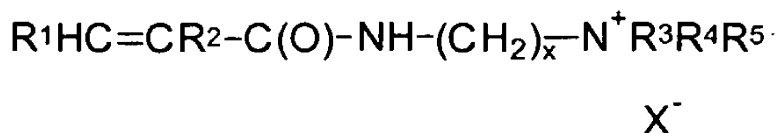
Los radicales R¹ y R⁴ preferidos en la fórmula anterior se eligen entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH.

Se prefieren especialmente los polímeros, que presentan una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que R¹ y R⁴ equivalen a H, R² y R³ equivalen a un grupo metilo y x e y son respectivamente 1. La unidad monomérica correspondiente de la fórmula



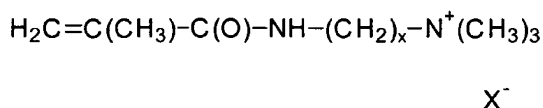
se conoce también como DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio) en el caso de X=cloruro.

Otros polímeros anfóteros o catiónicos especialmente preferidos contienen una unidad monomérica de fórmula general



en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ equivalen independientemente uno de otro a un radical alquilo o hidroxialquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente un radical alquilo lineal o ramificado elegido entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH y x equivale a un número entero entre 1 y 6.

En el campo de la presente invención, se prefieren especialmente los polímeros, que presentan una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que R¹ equivale a H, y R², R³, R⁴ y R⁵ equivalen a un grupo metilo y x es 3. Las unidades monoméricas correspondientes de la fórmula



se conocen también como MAPTAC (cloruro de metilacrilamidopropil-trimetilamonio) en el caso de X⁻=cloruro.

De acuerdo con la invención se emplean preferiblemente los polímeros que contienen sales de dialildimetilamonio y/o acrilamidopropiltrimetilamonio como unidades monoméricas.

Los polímeros anfóteros anteriormente mencionados no solo presentan grupos catiónicos sino que también grupos aniónicos o unidades monoméricas. Este tipo de unidades monoméricas aniónicas procede, por ejemplo, del grupo de carboxilatos, fosfonatos, sulfatos y sulfonatos lineales o ramificados, saturados o insaturados. Las unidades monoméricas preferidas son el ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, el ácido (dimetil)acrílico, el ácido (etil)acrílico, el ácido cianoacrílico, el ácido vinilacético, el ácido alilacético, el ácido crotónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido cinámico y sus derivados, los ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo, los ácidos aliloxibenzolsulfónicos y metililsulfónicos o alilfosfónicos.

Los polímeros anfóteros empleados preferiblemente proceden del grupo de los copolímeros alquilacrilamida/ácido acrílico, alquilacrilamida/ácido metacrílico, alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, alquilacrilamida/ácido acrílico/alquil-aminoalquil(met)acrílico, alquilacrilamida/ácido metacrílico/alquilaminoalquil(met)acrílico, alquilacrilamida/ácido metacrílico/alquilaminoalquil(met)acrílico, alquilacrilamida/alquilmetacrilato/ alquilaminoetilmetacrilato/alquilmetacrilato así como los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados

derivatizados cariónicos y si fuera preciso otros monómeros iónicos o no ionógenos.

Los polímeros zwitteriónicos empleados preferiblemente proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquilamonio/ácido acrílico así como de sus sales de amonio y alcalinas, de los copolímeros de cloruro de acrilamidotrialquilamonio/ácido metacrílico así como de sus sales de amonio y alcalinas y de los copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato.

Se prefieren además los polímeros anfóteros, que junto a uno o varios monómeros aniónicos engloban como monómeros catiónicos al cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio y al cloruro de dimetil(dialil)amonio.

Los polímeros anfóteros especialmente preferidos proceden del grupo de copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido alquil-metacrílico así como sus sales de amonio y alcalinas. Se prefieren en particular los polímeros anfóteros del grupo de copolímeros de cloruro de metacrilamidopropil-trimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, copolímeros de cloruro de metacrilamidopropil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y copolímeros de cloruro de metacrilamidopropil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido alquil-metacrílico así como sus sales de amonio y alcalinas.

En los granulados de catalizador de blanqueo que se fabrican conforme a la invención el porcentaje en peso de aglutinante c) equivale para un peso total del granulado a entre un 0,2 y un 4,5% en peso, preferiblemente entre un 0,5 y un 4,0% en peso y en particular entre un 1,0 y un 4,0% en peso.

Los granulados de activador de blanqueo fabricados conforme a la invención se caracterizan frente a los granulados con un porcentaje en peso mayor en aglutinante en un método de lavado a máquina que emplean cantidades similares, por un efecto blanqueante elevado.

Los granulados de catalizador de blanqueo fabricados preferiblemente conforme a la invención contienen al menos un colorante. Los colorantes preferidos, elegidos por el experto sin dificultad alguna, poseen una estabilidad al almacenamiento elevada y una insensibilidad frente al resto de sustancias del medio y frente a la luz al igual que ningún tipo de sustantividad pronunciada frente a las sustancias que van a ser tratadas con los medios que contienen colorantes, como por ejemplo tejidos, vidrio, vajilla de cerámica o material sintético, con el fin de no colorearlos.

Al elegir el medio colorante se debe tener en cuenta que los medios colorantes tengan una elevada estabilidad al almacenamiento e insensibilidad frente a la luz. Al mismo tiempo también se tiene que considerar que los colorantes presentan distintas estabildades frente a la oxidación. En general sirve el hecho de que los colorantes insolubles en agua son más estables frente a la oxidación que los colorantes solubles en agua. Dependiendo de la solubilidad y por tanto también de la sensibilidad a la oxidación varía la concentración de colorante en los medios de lavado o limpieza. En el caso de colorantes solubles en agua se eligen normalmente concentraciones de colorante del orden de unos 10^{-2} hasta 10^{-3} % en peso. En el caso de colorantes pigmentarios poco solubles en agua la concentración adecuada del colorante en los medios de lavado se sitúa normalmente alrededor de 10^{-3} hasta 10^{-4} % en peso.

Se prefieren colorantes que en el proceso de lavado puedan ser disgregados mediante oxidación así como mezclas de los mismos con los colorantes azules adecuados, los llamados matizadores azules. Se ha demostrado que es preferible emplear colorantes que sean solubles en agua o en sustancias orgánicas líquidas a temperatura ambiente. Son adecuados, por ejemplo, los colorantes aniónicos.

Los granulados de activador de blanqueo fabricados conforme a la invención pueden contener además de las sustancias mencionadas a) hasta c) y los colorantes, otras sustancias activas en el lavado o limpieza o que ayuden al proceso en sí, por ejemplo, activadores de blanqueo o fosfonatos orgánicos. Los datos más exactos respecto a estas y otras sustancias activas en el lavado o limpieza se encuentran en la descripción siguiente.

Lo característico del granulado de activador de blanqueo fabricado conforme a la invención es en primer lugar su composición química. Asimismo se ha demostrado que la acción blanqueantes de este granulado puede verse influida por parámetros físicos como el tamaño de partícula, el porcentaje de finura así como el contenido en catalizador de blanqueo.

Los granulados de catalizador de blanqueo preferidos se caracterizan pues porque el granulado posee un tamaño de partícula medio entre 0,1 y 1,0 mm, preferiblemente entre 0,2 y 0,8 mm y en particular entre 0,3 y 0,7 mm.

En otra configuración preferida el porcentaje en peso de las partículas con un tamaño de partícula inferior a 0,1 mm es al menos del 4% en peso, preferiblemente del 6% en peso y en particular de al menos un 8% en peso. EL porcentaje de partículas con un tamaño de partícula inferior a 0,1 mm es preferiblemente del 80% en peso como máximo, a ser posible del 60% en peso como máximo y en particular del 40% en peso como máximo.

- 5 Finalmente es preferible conforme a la invención que el porcentaje en peso de las partículas con un tamaño de partícula entre 0,2 y 0,8 mm oscile entre el 30 y el 70% en peso, preferiblemente entre el 45 y el 65% en peso y en particular entre el 40 y el 60% en peso, de manera que las partículas con un tamaño de partícula entre 0,2 y 0,8 mm presenten preferiblemente un contenido en manganeso superior a 1600 mg/kg, preferiblemente superior a 2200 mg/kg y en particular superior a 2800 mg/kg.
- 10 Con un porcentaje creciente de partículas de tamaño inferior a 0,1 mm al igual que con un contenido creciente en manganeso en la fracción entre 0,2 y 0,8 mm para un contenido similar de catalizador se podía observar una potencia blanqueante reforzada.
- 15 Los catalizadores de blanqueo fabricados conforme a la invención son adecuados para su empleo en cualquier medio de lavado o limpieza, de manera que se ha demostrado que su empleo tiene grandes ventajas en los detergentes para lavavajillas.
- 20 Los detergentes preferidos contienen los granulados de activador de blanqueo fabricados conforme a la invención en porcentajes entre un 0,1 y un 10% en peso, preferiblemente en porcentajes entre un 0,2 y un 8% en peso y en particular entre un 0,5 y un 6% en peso.
- 25 El término de detergente para lavavajillas engloba formas sólidas así como formas líquidas y también formas mixtas de sustancias sólidas y líquidos, por ejemplo en forma de dispersiones en las cuales la sustancia sólida y el líquido se presentan por separado en una unidad de dosificación, por ejemplo, en una bolsa o cápsula de varios compartimentos.
- 30 Se prefiere en particular que los granulados de catalizador de blanqueo fabricados conforme a la invención sean componentes de las unidades de dosificación previamente preparadas para llevar a cabo cada uno de los procesos de lavado. Este tipo de unidades dosificadoras o cápsulas presenta preferiblemente un peso entre 8 y 30 g, preferiblemente entre 10 y 25 g y en particular entre 12 y 20 g. El volumen de la cápsula se sitúa normalmente en el intervalo entre 5 y 40 ml, preferiblemente entre 8 y 30 ml y en particular entre 12 y 20 ml.
- 35 La unidad de dosificación o cápsula se puede introducir por ejemplo en un lavavajillas con ayuda de un cajetín o colocando la cantidad simplemente en el espacio interior de un lavavajillas. Se emplean asimismo bolsas o redes como dispositivos dosificadores, que introducen la dosis en un momento determinado de forma automática en el interior de la lavadora. En el grupo de estos sistemas dosificadores automáticos se encuentran también los compartimentos o cajetines dosificadores de los lavavajillas.
- 40 Se emplean cajetines dosificadores de manera que la unidad a dosificar o cápsula se adapte en su forma espacial preferiblemente a las dimensiones de este cajetín. Las cápsulas especialmente preferidas se obtienen por compactación o confección de mezclas de sustancias capaces de fluir como líquidos o sustancias sólidas como polvos, granulados o extrudados en recipientes solubles en agua como bolsas sometidas a embutición profunda o recipientes de forma estable que se obtienen por procesos de fundición inyectada o por soplado.
- 45 Una configuración especialmente preferida de dicha unidad de dosificación es la cápsula o pastilla que se obtiene por compresión de una mezcla previa en forma de partículas.
- 50 La fabricación de las pastillas de detergente se realiza preferiblemente del modo conocido por el experto mediante la compresión de unas sustancias de partida determinadas. Para la fabricación de las pastillas se coloca la mezcla previamente preparada en una de las conocidas matrices entre dos machos o troqueles para lograr un comprimido sólido. Este proceso que se describe brevemente a continuación se desglosa en cuatro etapas: Dosificación, espesamiento (deformación elástica), deformación plástica y expulsión. La fabricación de comprimidos se realiza preferiblemente en las llamadas prensas de mesas giratorias.
- 55 En la fabricación de pastillas con prensas de mesa giratoria se ha demostrado que es una ventaja que la fabricación se lleve a cabo con las mínimas oscilaciones de peso posibles de las pastillas. De este modo se pueden reducir las oscilaciones de dureza de las pastillas. Se pueden lograr unas variaciones de peso mínimas del modo siguiente:
- 60 - Utilización de bases plásticas o sintéticas con tolerancias de grosor mínimas
 - Número mínimo de giros del rotor
 - Gran zapata de relleno
 - Coordinación del número de giros de las palas de material de relleno con el número de giros del rotor
 - Zapata de relleno con altura de polvo constante
 - Acoplamiento final de la zapata de relleno y del recipiente del polvo
- 65 Los materiales previstos para la fabricación de pastillas se pueden mezclar en forma de una pre mezcla en forma de partículas juntas o bien en forma de polvo o granulados o simultáneamente rellenar las matrices, de manera que se prefiere la dosificación de una mezcla previamente preparada en forma de partículas. En esta mezcla pueden apare-

cer cambios antes de la fabricación de comprimidos, por ejemplo durante el almacenamiento o en el transcurso del transporte, y la consecuencia de ello es que la concentración de algunas sustancias varía en la pastilla resultante.

5 En los ensayos para la fabricación de pastillas para el lavavajillas que contenían los granulados de activador de blanqueo fabricados conforme a la invención, se ha podido constatar que estos granulados presentan un comportamiento de mezcla claramente mejorado, por lo que las pastillas resultantes presentan unos cambios de concentración mínimos en lo que se refiere a su contenido en granulados de activador de blanqueo fabricados conforme a la invención o bien en activador de blanqueo. Esta ventaja técnica tiene gran importancia en relación con las pequeñas cantidades de catalizador de blanqueo contenidas en los detergentes para lavavajillas.

10 Para disminuir los embalajes de los machos se conocen revestimientos antiadherentes. Se prefieren especialmente los revestimientos de plástico, las bases de plástico o el macho o troquel de plástico. Se ha demostrado también que se prefieren los machos que giran, de manera que siempre que sea posible deben girar la parte superior y la inferior del macho. En el caso de machos que giran se deben evitar bases de plástico. Aquí las superficies de los machos deberían ser electropulidas.

15 En el ámbito de la presente invención los métodos preferidos se caracterizan por que la compresión se realiza a unas presiones de 0,01 hasta 50 kN/cm², preferiblemente de 0,1 hasta 40 kN/cm² y en particular de 1 hasta 25 kN/cm².

20 Cada una de las fases de los comprimidos de dos o más fases se disponen preferiblemente en capas. El porcentaje en peso de la fase más pequeña es, respecto a toda la pastilla, preferiblemente de al menos un 5% en peso, en particular de al menos un 10% en peso, y especialmente de al menos un 20% en peso. El porcentaje en peso de la fase con el porcentaje en peso máximo de pastilla es en el caso de pastillas de dos fases preferiblemente no superior al 90% en peso, en particular no superior al 80% en peso y especialmente entre un 55 y un 70% en peso. Para pastillas de tres fases el porcentaje en peso de la fase con el porcentaje en peso máximo de pastilla es preferiblemente no superior al 80% en peso, en particular no superior al 70% en peso y especialmente entre un 40 y un 60% en peso.

25 En otra configuración preferida del cuerpo del detergente la pastilla puede ser a modo de cáscara de cebolla. En dicha pastilla al menos una capa interior está rodeada de al menos una capa exterior.

30 La estructura de varias fases de la unidad de dosificación, por ejemplo de la bolsa de varios compartimentos soluble en agua antes mencionada o de la pastilla de dos o más fases sirve preferiblemente para la separación de las sustancias intolerables unas con otras.

35 En lo referente a su capacidad de rendimiento es preferible especialmente que dichas unidades de dosificación tengan varias fases, en las cuales se dispongan por separado los granulados del activador de blanqueo fabricados según la invención, los medios de blanqueo y/o los medios protectores de la plata y/o los enzimas y/o los colorantes.

40 En una configuración preferida los granulados de activador de blanqueo fabricados conforme a la invención se encuentran en una fase de la unidad de dosificación, que está exenta de medios blanqueantes y/o protectores de plata y/o enzimas y/o colorantes. No se puede evitar el manejo conjunto de granulados del activador de blanqueo y de las mencionadas sustancias, por lo que es preferible que el porcentaje en peso de blanqueante en esta fase sea inferior al 10% en peso, preferiblemente inferior al 8% en peso y en particular menor al 5% en peso, mientras que en el caso del protector de plata, de los enzimas y de los colorantes el correspondiente porcentaje en peso de estas sustancias en la fase es inferior al 4% en peso, preferiblemente menor del 2% en peso, en particular menor del 1% en peso, y especialmente inferior al 0,5% en peso.

45 Tal como se ha mencionado antes, los granulados de catalizador de blanqueo fabricados conforme a la invención se caracterizan por una mejor manejabilidad además de por una elevada activación del blanqueo. Este mayor rendimiento hace referencia en especial a su capacidad para eliminar manchas difíciles como por ejemplo manchas de té.

50 Los medios anteriormente descritos que se han fabricado según el método anteriormente descrito contienen sustancias activas en el lavado, preferiblemente sustancias del grupo de las sustancias estructurales, tensoactivos, polímeros, blanqueantes, activadores del blanqueo, enzimas, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de la corrosión, medios que favorecen la desintegración, sustancias aromatizantes y que incorporan perfume.

55 En el método conforme a la invención la granulación se realiza preferiblemente en un mezclador o granulador con herramientas de mezcla y/o cizallamiento.

60 En una variante alternativa del método se pueden emplear también mezcladores o granuladores sin herramientas de mezcla, por ejemplo, mezclador de caída libre, preferiblemente mezclador de tambor, mezclador de balanceo, mezclador de cono, mezclador de doble cono o mezclador en V.

65

El aglutinante se emplea en forma de una solución o suspensión, preferiblemente de una solución o suspensión acuosa, en particular con un porcentaje en peso de aglutinante en la solución o suspensión entre un 10 y un 90% en peso, preferiblemente entre un 15 y un 70% en peso y en particular entre un 20 y un 50% en peso.

5 Para aplicar el aglutinante se utilizan dispositivos de pulverizado o rociado. El pulverizado se puede hacer por medio de toberas pulverizadoras de alta presión de una, dos o tres sustancias. Para el pulverizado con toberas de una sustancia se requiere una presión elevada (5-15 MPa), mientras que el pulverizado en toberas de dos sustancias se realiza con ayuda de una corriente de aire comprimido (a 0,15-0,3 MPa). El pulverizado con toberas de dos sustancias es más económico en lo que se refiere a los eventuales taponamientos en la tobera pero más costoso por el consumo de aire comprimido. Lo más moderno es el uso de toberas de pulverizado de tres sustancias que además de aire comprimido para la pulverización, evita taponamientos y la formación de gotas en la tobera. En el ámbito del método conforme a la invención se prefiere el empleo de toberas pulverizadoras de dos sustancias, preferiblemente toberas pulverizadoras de dos sustancias con un orificio para líquido de un tamaño entre 2 y 6 mm, en particular entre 3 y 5 mm.

10
15 Durante la granulación del catalizador de blanqueo, el material soporte y el aglutinante el contenido en agua de la mezcla de granulación se mantiene bajo respecto al peso total de la mezcla de granulación. Los métodos preferidos conforme a la invención se caracterizan porque el contenido en agua de la mezcla de granulación durante la granulación del catalizador de blanqueo, del material soporte y del aglutinante respecto al peso total de la mezcla es inferior al 15% en peso, preferiblemente inferior al 12% en peso, en particular inferior al 8% en peso y especialmente menor del 6% en peso.

20
25 En un método conforme a la invención se pulveriza sobre el material soporte que se encuentra en un mezclador una mezcla fabricada aparte (solución o suspensión), que incluye aglutinante, catalizador de blanqueo así como otras sustancias como disolvente o colorantes. A la mezcla de granulación se añaden un medio en polvo finamente triturado, preferiblemente un medio en polvo del grupo del carbonato sódico, ácido silícico calcinado y ácido silícico precipitado, con el fin de mejorar la capacidad de fluencia tras pulverizar el aglutinante.

30 Esta forma de proceder, en la cual el catalizador de blanqueo y el medio aglutinante se mezclan en un primer paso y esta mezcla se pone en contacto con el material soporte en una segunda etapa siguiente resulta ser muy ventajosa en lo que se refiere a la capacidad de transformación, en especial a la compactación así como en el posterior efecto blanqueador de las pastillas.

35 El tiempo de tratamiento de la mezcla de granulación en el mezclador o granulador es de como mínimo un minuto tras añadir el aglutinante. Los métodos preferidos conforme a la invención se caracterizan porque el tiempo de tratamiento de la mezcla de granulación tras la adición de aglutinante al mezclador son al menos de 1 minuto, preferiblemente al menos de 2 minutos y en especial de 3 a 8 minutos.

40 Debido a la forma de proceder y a la composición especial de los granulados del activador de blanqueo fabricados conforme a la invención no es preciso un secado o enfriamiento tras la granulación, por lo que los métodos preferidos conforme a la invención se caracterizan porque en la granulación no tiene lugar ningún secado ni enfriamiento.

45 Tal como se ha indicado con anterioridad, los granulados de activador de blanqueo fabricados conforme a la invención son apropiados, por ejemplo, debido a sus propiedades en la mezcla para la compactación y mezcla con otras sustancias activas. Por ello se prefieren aquellos métodos en los cuales el granulado del activador de blanqueo es manipulado dándole forma mediante su compactación después de la granulación.

50 Tal como se ha mencionado, los granulados de catalizador de blanqueo fabricados conforme a la invención se caracterizan además de por una mayor capacidad de manejo y fabricación por una elevada activación del blanqueo. Este mayor rendimiento se debe especialmente a su capacidad para eliminar las manchas difíciles como se ha observado con las manchas de té.

REIVINDICACIONES

1. Método para la fabricación de un granulado del catalizador de blanqueo, que comprende
- 5 a) un 0,1% hasta un 30% en peso de un catalizador de blanqueo
 b) entre un 40% y un 95% en peso de un material soporte
 c) un 0,1 hasta un 5% en peso de un aglutinante del grupo de los polímeros orgánicos
 respecto al peso total del granulado, en el cual se ponen en contacto en un mezclador un catalizador de blanqueo, un material soporte y un aglutinante del grupo de los polímeros orgánicos y se granulan, y **que se caracteriza por que**
- 10 a) el material soporte se coloca en un mezclador, donde el material soporte tiene más de un 70% en peso de carbonatos y silicatos y el porcentaje en peso del carbonato respecto al silicato se sitúa entre 10:1 y 1:10 y
 b) se pulveriza una solución o una suspensión que comprende catalizador de blanqueo y aglutinante.
2. Método conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** el porcentaje en peso de catalizador de blanqueo a) es para un peso total de granulado del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 0,2 hasta el 10% en peso y en particular del 0,5 hasta el 7% en peso.
3. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el catalizador de blanqueo a) elegido del grupo de sales de metales de transición y complejos de metales de transición reforzados con un blanqueo, preferiblemente de complejos de Mn, Fe, Co, Ru ó Mo, en particular del grupo de sales y/o complejos de manganeso y/o cobalto, en particular complejos de amina de cobalto, acetato de cobalto, carbonilo de cobalto, cloruro de cobalto o de manganeso, de sulfato de manganeso y de complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me₃-TACN) o bien 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazacilononano (Me₄-TACN).
- 20 4. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el porcentaje en peso del material soporte b) para un peso total de granulado se sitúa entre el 60 y el 90% en peso.
- 25 5. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el material soporte contiene entre un 10 y un 90% en peso, preferiblemente entre un 20 y un 80% en peso y en particular entre un 30 y un 60% en peso de silicato (e).
- 30 6. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el material soporte contiene exclusivamente carbonato(s) y silicato(s).
- 35 7. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el porcentaje en peso del aglutinante c) equivale para un peso total de granulado al intervalo entre el 0,2 y el 4,5% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 4,0% en peso y en especial entre el 1,0 y el 4,0% en peso.
- 40 8. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el porcentaje en peso de las partículas con un tamaño de partícula inferior a 0,1 mm es al menos del 4% en peso, preferiblemente de un 6% en peso y en particular de al menos un 8% en peso.
- 45 9. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el porcentaje en peso de las partículas con un tamaño de partícula entre 0,2 y 0,8 mm oscila entre el 30 y el 70% en peso, preferiblemente entre el 45 y el 65% en peso y en particular entre el 40 y el 60% en peso, de manera que las partículas con un tamaño de partícula entre 0,2 y 0,8 mm presentan preferiblemente un contenido en manganeso superior a 1600 mg/kg, preferiblemente superior a 2200 mg/kg y en particular superior a 2800 mg/kg.
- 50 10. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el contenido en agua de la mezcla de granulación durante la granulación del catalizador de blanqueo, del material soporte y del aglutinante respecto al peso total de la mezcla es inferior al 15% en peso, preferiblemente inferior al 12% en peso, en particular inferior al 8% en peso y especialmente menor del 6% en peso.